



Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. **SV2002 A 000053**



Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

Roma, li **23 SET. 2003**

per IL DIRIGENTE

Paola Giuliano
Dr.ssa Paola Giuliano

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
UFFICIO ITALIANO BREVETI E MARCHI - ROMA
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione FERRANIA S.p.A.
Residenza CAIRO MONTEMONTE/FERRANIA (Savona) codice 01234200093
2) Denominazione _____
Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome Dr. Roberto Allaix cod. fiscale _____
denominazione studio di appartenenza c/o Ferrania S.p.A. - Intellectual Property Department
viale della Libertà n. 57 città CAIRO M.TTE/FERRANIA cap 17014 (prov) SV

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario v. sopra

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO classe proposta (sez/cl/scl) G06C gruppo/sottogruppo /
Emulsione di granuli tabulari agli alogenuri d'argento

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI NO SE ISTANZA DATA / / N. PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

1) <u>Simona FAVA</u>	cognome nome	3) <u>Roberta GANDUGLIA</u>
2) <u>Roberta BELLUNghi</u>		4) <u>Luca CERUTI</u>

F. PRIORITA' Nazione o organizzazione Tipo di priorità numero di domanda data di deposito allegato S/R

1) _____ / /
2) _____ / /

SCIOLGIMENTO RISERVE	
Data	N° Protocollo
<u> / / </u>	<u> / / </u>
<u> / / </u>	<u> / / </u>

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1)	2	PROV	X	n. pag	29	riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2)		PROV		n. tav		disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3)	0	RIS				lettera di incarico, procura o riferimento a procura generale
Doc. 4)	1	RIS				designazione inventore
Doc. 5)	0	RIS				documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6)	0	RIS				autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7)	0	RIS				nominativo completo dei richiedente



SCIOLGIMENTO RISERVE	
Data	N° protocollo
<u> / / </u>	<u> / / </u>
<u> / / </u>	<u> / / </u>
<u> / / </u>	<u> / / </u>
<u> / / </u>	<u> / / </u>
Confronta singole priorità	
<u> / / </u>	<u> / / </u>

8) attestati di versamento, totale euro DUECENTONOVANTUNO/80 PER 3 ANNI

obbligatorio

COMPILATO IL 30 / 10 / 2002 FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)
CONTINUA (SI/NO)

Robert Allaix
Ferrania S.p.A.

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA (SI/NO)

CAMERA DI COMMERCIO INDUSTRIA ARTIGIANATO AGRICOLTURA DI SAVONA codice 09
VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA SV2002A000053 Reg. A

L'anno DUEMILADUE, il giorno TRENTUNO del mese di OTTOBRE

Il (i) richiedente (i) sopraindicato (i) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 0 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto soprarportato.

ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE NESSUNA

IL DEPOSITANTE Robert Allaix



L'UFFICIALE ROGANTE Cesario Cenini

PROSPETTO A**RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE**NUMERO DOMANDA SV2002A000053

REG.A

DATA DI DEPOSITO

31 / 10 / 2002

DATA DI RILASCIO

 / / **NUMERO BREVETTO****A. RICHIEDENTE (I)**

Denominazione

FERRANIA S.p.A.

Residenza

viale della Libertà, 57 - I-17014 CAIRO MONTEMOTTE/FERRANIA (Savona)**D. TITOLO****Emulsione di granuli tabulari agli alogenuri d'argento**

Classe proposta (sez./cl./scl.)

G03C

(gruppo/soottogruppo)

 L. RIASSUNTO

La presente invenzione si riferisce ad una nuova emulsione di granuli tabulari agli alogenuri d'argento, in cui detta emulsione agli alogenuri d'argento comprende granuli tabulari aventi uno spessore medio inferiore a 0,15 μm , un diametro medio di almeno 1,20 μm e un rapporto d'aspetto medio di almeno 8:1, e mostranti un coefficiente di variazione dei diametri COVd nell'intervallo da 31% a 44% e un coefficiente di variazione degli spessori COVt inferiore a 25%.

SV 2002 A 0 0 0 0 5 3**31 OTT. 2002**

IL SEGRETARIO GENERALE

D.ssa Anna Rossetti

Cusani

**M. DISEGNO**

OTT. 2002²

SV 2002 A 000053

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Riva Cambiato

leono



DESCRIZIONE DI INVENZIONE INDUSTRIALE

a nome Ferrania S.p.A.

CAMPO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un'emulsione di granuli tabulari agli alogenuri d'argento utile in materiali fotografici fotosensibili. Più precisamente, la presente invenzione si riferisce ad un'emulsione di granuli tabulari agli alogenuri d'argento avente una specifica morfologia dei granuli da usarsi in materiali radiografici.

STATO DELLA TECNICA

I granuli tabulari agli alogenuri d'argento, la loro preparazione e uso nelle emulsioni fotografiche sono largamente noti. I granuli tabulari agli alogenuri d'argento sono cristalli che hanno le due facce maggiori sostanzialmente parallele. Essi sono stati studiati a fondo nella letteratura poiché le emulsioni fotografiche che li contengono sembrano offrire alcuni vantaggi significativi rispetto alle emulsioni fotografiche che contengono granuli rotondi, globulari o cubici. Di solito i granuli tabulari hanno le facce del cristallo parallele di forma poligonale (ad es., triangolare o esagonale) e queste facce sono in genere più grandi di qualsiasi altra faccia del cristallo del granulo e sono convenzionalmente definite per il loro rapporto d'aspetto (RA) che è il rapporto diametro-spessore del granulo. I granuli tabulari offrono vantaggi tecnici e commerciali significativi ben noti agli esperti del ramo. I più importanti vantaggi dei granuli tabulari possono essere riassunti come segue:

1. I granuli tabulari hanno un rapporto superficie-volume alto, tale che sulla loro superficie si può adsorbire una maggiore quantità di colorante

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna ~~Neri~~ Gambino

3

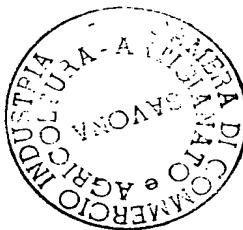
SV 2002

SV 2002 A 000053

sensibilizzatore e si possono ottenere una velocità di sviluppo ed un potere coprente alti.

2. I granuli tabulari tendono a mantenersi paralleli alla superficie del supporto quando sono stese ed essiccate emulsioni che li contengono, cosicché è possibile ridurre lo spessore dello strato steso e quindi aumentarne la nitidezza.
3. Quando si aggiunge un colorante sensibilizzatore a granuli tabulari, il coefficiente di estinzione del colorante è maggiore di quello della transizione indiretta dell'alogenuro d'argento, cosicché nei materiali radiografici è possibile ottenere una sostanziale riduzione del "cross-over", evitando così un peggioramento della qualità.
4. I granuli tabulari di solito sono molto sottili per cui la quantità di radiazione assorbita per granulo (proporzionale allo spessore) è bassa e vi è minor velo dovuto alla radiazione naturale durante l'invecchiamento.
5. I granuli tabulari hanno una bassa dispersione di luce per cui le immagini ottenute hanno una risoluzione alta.

Malgrado tutti questi vantaggi, le emulsioni a granuli tabulari tendono a popolazioni di granuli più dispersi di quanto si possa ottenere nella preparazione dei granuli convenzionali agli alogenuri d'argento, per esempio granuli cubici o ottaedrici. Ciò ha rappresentato una preoccupazione poiché la riduzione della dispersione dei granuli entro un'emulsione è generalmente riconosciuto provocare un aumento della consistenza nelle proprietà formatici di immagine dell'emulsione. La preoccupazione nella dispersione dei granuli si riferisce (1) alla presenza di forme dei granuli non conformi, come per esempio forme ottaedriche, cubiche o a barre, e (2) alla varianza



BB

31 OTT. 2002

IL SEGRETARIO GENERALE
Drs. Anna Maria Gambino

euro



SV 2002 A 00033

della distribuzione delle dimensioni dei granuli, e (3) alla varianza della distribuzione degli spessori dei granuli.

Granuli non conformi possono interagire in modo diverso con la luce e mostrare alcune proprietà non desiderate. Per esempio, le facce dei granuli non tabulari sono orientate a caso rispetto al supporto, i granuli ottaedrici hanno un potere coprente inferiore e maggiore spessore, e i granuli a barre possono svilupparsi da soli in assenza di luce, aumentando così il velo.

D'altra parte, anche una popolazione di granuli con forme comuni possono avere un'alta dispersione in termini di distribuzione delle dimensioni e degli spessori dei granuli. Un metodo comune per quantificare la distribuzione delle dimensioni dei granuli è estrarre un campione di singoli granuli, calcolare il corrispondente diametro per ogni granulo ($D_{1 \rightarrow n}$, dove n è il numero dei granuli estratti), calcolare il diametro medio ($D_m = \sum_{1 \rightarrow n} D/n$), calcolare la deviazione standard dei diametri della popolazione dei granuli (S_d), dividere la deviazione standard (S_d) per il diametro medio (D_m) e moltiplicare per 100, ottenendo così il coefficiente di variazione dei diametri (COVd) della popolazione dei granuli in percentuale. Un metodo simile è usato per quantificare la distribuzione degli spessori dei granuli ed ottenere il coefficiente di variazione degli spessori (COVt).

Di conseguenza, nell'arte sono state proposte varie soluzioni per ridurre il COVd delle emulsioni a granuli tabulari. Emulsioni a granuli tabulari monodispersi e metodi per la loro preparazione sono descritti in svariati brevetti e domande di brevetto che tentano di ottenere granuli tabulari con un ridotto COVd controllando vari parametri durante la fase di nucleazione e maturazione dell'emulsione agli alogenuri d'argento. Le più importanti

31 OTT. 2002

Il SEGRETIARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Cambino

SV 2002 A 000053

condizioni di nucleazione da tenere sotto controllo per ottenere emulsioni a granuli tabulari monodispersi sono temperatura, concentrazione di gelatina, velocità di aggiunta della soluzione di sale d'argento, velocità di aggiunta della soluzione dell'alogenuro alcalino, velocità di agitazione, contenuto di iodio nella soluzione di alogenuro alcalino, la quantità del solvente dell'alogenuro d'argento, il pH del mezzo disperdente, la concentrazione degli ioni bromuro nel recipiente di reazione, il peso molecolare del mezzo disperdente, il contenuto di ioduro nel recipiente all'inizio, e via di seguito. Analogamente, le più importanti condizioni nella maturazione sono temperatura, concentrazione del mezzo disperdente, concentrazione del solvente dell'alogenuro d'argento, pBr e velocità di aggiunta della soluzione del sale d'argento.

Saito in US 4.301.241 descrive un procedimento per formare un'emulsione agli alogenuri d'argento contenente granuli a cristalli gemelli multipli e una distribuzione stretta delle dimensioni dei granuli. Gli esempi riportano emulsioni di bromoioduro d'argento con cristalli gemelli multipli aventi dimensioni medie del granulo da 0,86 a 1,023 μm e un COVd dall'11,6 al 13,6%.

Saitou et al. in US 4.797.354 descrivono un'emulsione agli alogenuri d'argento che comprende, dal 70 al 100% di tutta l'area proiettata dei granuli, granuli tabulari esagonali con un "rapporto di bordo adiacente" da 2/1 a 1/1, ed inoltre tali granuli tabulari esagonali sono monodispersi ed hanno un rapporto d'aspetto medio da 2,5:1 a 20:1. Il termine "rapporto del bordo adiacente" si riferisce al rapporto fra la lunghezza del bordo maggiore e quella del minore di ogni granulo tabulare esagonale. Di conseguenza, la

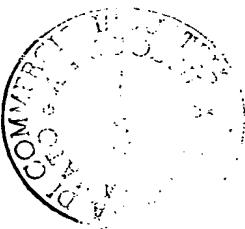


22

6
31 OTT 2002

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Cambino

leono



SV 2002 A 000053

definizione del "rapporto di bordo adiacente" è una misura della regolarità dell'esagono.

US 4.722.886 descrive un procedimento per formare un'emulsione a granuli tabulari agli alogenuri d'argento monodispersi che comprende le fasi di aggiungere nitrato d'argento in un recipiente di reazione, comprendente una concentrazione di ioni bromuro da 0,08 a 0,25N, per formare nuclei di alogenuro d'argento, aggiungere un solvente dell'aleogenuro d'argento basico (per es., una soluzione di ammoniaca) per raggiungere una concentrazione da 0,02 a 0,2N dopo aver aggiunto nel recipiente almeno il 2% in peso di tutto l'argento, fermare l'aggiunta del nitrato d'argento per un periodo da 0,5 a 60 minuti ad una concentrazione di ioni bromuro da 0,005 a 0,05N, neutralizzare almeno una parte del solvente presente, e crescere i granuli di alogenuro d'argento formati aggiungendo sali solubili di argento e di alogenuro (Br o BrI) per doppio getto bilanciato.

US 4.798.775 descrive un procedimento per ottenere granuli tabulari monodispersi che comprende le fasi di formare nuclei di alogenuro d'argento con un tenore di ioduro d'argento dallo 0 al 5% nella soluzione madre, mantenendo il pBr nel recipiente di reazione fra 2,0 e -0,7 per almeno la prima metà di tutto il tempo di nucleazione, maturare i nuclei formati durante la nucleazione mantenendo la concentrazione del solvente dell'aleogenuro d'argento da 10^{-4} a 5 moli per litro della soluzione madre, e crescere i germi di granulo aggiungendo sali solubili di argento e di alogenuro o aggiungendo piccoli granuli agli alogenuri d'argento.

US 4.801.522 descrive un procedimento per formare granuli tabulari agli alogenuri d'argento, che hanno uno spessore da 0,05 a 0,5 μm , un

recau

Cesari

7

31 OTT. 2002

SV 2002 A 000053

volume medio dei granuli da 0,05 a 1,0 mm³ ed un rapporto d'aspetto superiore a 2:1, che comprende le fasi di aggiungere nitrato d'argento in un recipiente di reazione comprendente una concentrazione in ioni bromuro da 0,08 a 0,25 N (pBr=1,1-0,6), aggiungere una soluzione di ammoniaca per raggiungere una concentrazione di 0,002-0,2N dopo aver aggiunto nel recipiente almeno il 2% di tutto l'argento, e aggiungere sali di argento e di alogenuro (Br o BrI) a doppio getto bilanciato.

US 5.013.641 descrive un procedimento per formare emulsioni agli alogenuri d'argento monodispersi che comprende (a) combinare nitrato d'argento e bromuro di sodio in soluzione di gelatina, (b) aggiungere NaOH per regolare il pH ad un valore superiore a 9, (c) permettere la digestione delle particelle nucleate, (d) portare il pH sotto a 7 aggiungendo acidi, e (e) aggiungere nitrato d'argento e alogenuro di sodio per crescere le particelle nucleate.

US 5.254.453 descrive un procedimento per formare granuli di bromuro o bromoioduro d'argento monodispersi, con COVd inferiore al 25%, spessore da 0,05 a 0,5 μm, rapporto d'aspetto medio superiore a 2 e diametro da 0,2 a 3 μm, che comprende le seguenti fasi: (a) digerire le particelle nucleate in un solvente dell'aleogenuro d'argento basico ad una concentrazione da 0,0015 a 0,015N e (b) neutralizzare detto solvente basico dopo digestione e prima della crescita.

EP 569.075 descrive un procedimento per formare emulsioni a granuli tabulari di bromuro o bromoioduro d'argento monodispersi, con un rapporto d'aspetto superiore a 2, un diametro medio da 0,15 a 0,30 μm e COVd da 0,15 a 0,45, in cui il procedimento è caratterizzato da (a) provvedere una



620

31 OTT. 2002

SV 2002 A 000053

soluzione gelatina/bromuro ad un pBr da 1,0 a 2,0, (b) nucleare consumando meno del 10% di tutto il nitrato d'argento usato, (c) fare una prima crescita a doppio getto (consumando almeno il 10% di tutto il nitrato d'argento usato) ad un pBr da 1,0 a 2,5, e (d) fare una seconda crescita a doppio getto (consumando almeno il 40% di tutto il nitrato d'argento usato) ad un pBr superiore a 2,7.

EP 577.886 descrive un procedimento per formare emulsioni a granuli tabulari di bromuro o bromoioduro d'argento monodispersi, con un rapporto d'aspetto medio da 2 a 8 e COVd inferiore a 30. Il procedimento comprende le seguenti fasi: (a) eseguire una nucleazione per doppio getto bilanciato precipitando fino al 5% di tutto l'alogenuro d'argento, (b) maturare i nuclei formati, (c) eseguire almeno una crescita per doppio getto bilanciato a pBr inferiore a 2, (d) ultrafiltrare la miscela di reazione durante le fasi di precipitazione con un flusso ultrafiltrante pari o superiore alla somma delle velocità di flusso delle soluzioni degli ioni argento e alogenuro.

Grzeskowiak nel brevetto US 5.028.521 descrive un procedimento per preparare emulsioni di granuli tabulari agli alogenuri d'argento monodispersi aventi un rapporto d'aspetto da 3:1 a 12:1 che consiste nel (a) preparare una miscela bromuro/gelatina a pBr da 0,7 a 1,0; (b) aggiungere nitrato d'argento e altro alogenuro per mantenere l'eccesso di bromuro; (c) aggiungere ammoniaca per avere almeno 0,05N dopo aver aggiunto almeno il 20% in peso di tutto l'argento, (d) aggiungere altro nitrato d'argento e alogenuro per doppio getto bilanciato, mantenendo una concentrazione di ammoniaca di almeno 0,03N.

IL SEGRETARIO GENERALE
D.ssa Anna Rosi Cambino

9
31 OTT. 2002

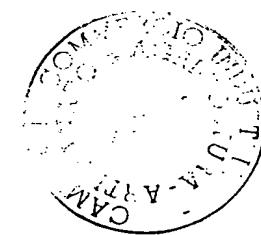
SV 2002 A 000053

EP 588.338 descrive un procedimento caratterizzato da condizioni di nucleazione specifiche che comprendono (a) aggiungere dallo 0,30 al 9,0% in peso di tutta la quantità del sale di argento solubile in un recipiente contenente da 0,08 a 0,25 M di sale di alogenuro solubile acquoso; (b) aggiungere una soluzione di base ammoniacale dopo aver aggiunto dallo 0,30 al 9% in peso di tutto il sale d'argento solubile; (c) aggiungere sale d'argento solubile per accrescere il pBr da 1,3 a 2,3; e (d) aggiungere sali d'argento e di alogenuro solubili per accrescere i granuli tabulari.

Poche soluzioni sono state proposte nell'arte per ridurre o controllare il COVt delle emulsioni a granuli tabulari. Lo spessore può essere controllato selezionando ottimamente i parametri che influenzano la supersaturazione al momento della nucleazione, come concentrazione di gelatina, tipo di gelatina, temperatura, concentrazione di ioduro, pBr, pH, velocità di addizione degli ioni, e velocità di agitazione. Condizioni di elevata supersaturazione durante la nucleazione generalmente favoriscono la riduzione dello spessore.

EP 515.106 descrive una emulsione agli alogenuri di argento composta da granuli tabulari esagonali agli alogenuri di argento aventi un numero pari di piani geminali paralleli alla faccia maggiore e un rapporto di bordo adiacente massimo da 2,0 a 1,0, un COVd nell'intervallo tra 21% e 29% ed un COVt uguale o inferiore a 20%.

US 5.275.929 e US 5.302.499 descrivono emulsioni di granuli tabulari agli alogenuri di argento di rapporto d'aspetto superiore a 10 sensibilizzate nella regione del rosso in cui lo spessore dei granuli agli alogenuri di argento è di circa 0,14 - 0,17 μm per minimizzare la riflettanza spettrale nella regione



22

10
31 OTT. 2002

SV 2002 A 000053

dello spettro dove l'emulsione ha il suo massimo di sensibilità. La descrizione tace a proposito di coefficienti di variazione dei diametri e/o degli spessori.

US 5.906.914 e JP-A-7-191425 descrivono emulsioni di granuli tabulari aventi un COVd inferiore al 20% e una limitazione relativamente al rapporto tra un coefficiente di variazione della distanza tra piani geminali e un coefficiente di variazione degli spessori.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

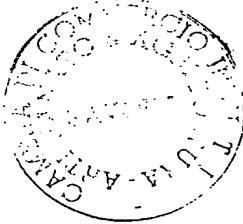
La presente invenzione si riferisce ad una nuova emulsione di granuli tabulari agli alogenuri d'argento, in cui detta emulsione agli alogenuri d'argento comprende granuli tabulari aventi uno spessore medio inferiore a 0,15 μm , un diametro medio di almeno 1,20 μm e un rapporto d'aspetto medio di almeno 8:1, e mostranti un coefficiente di variazione dei diametri COVd nell'intervallo da 31% a 44% e un coefficiente di variazione degli spessori COVt inferiore a 25%.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

La presente invenzione si riferisce ad una nuova emulsione di granuli tabulari agli alogenuri d'argento, in cui detta emulsione agli alogenuri d'argento comprende granuli tabulari aventi uno spessore medio inferiore a 0,15 μm , un diametro medio di almeno 1,20 μm e un rapporto d'aspetto medio di almeno 8:1, e mostranti un coefficiente di variazione dei diametri COVd nell'intervallo da 31% a 44% e un coefficiente di variazione degli spessori COVt inferiore a 25%.

Preparazione dei granuli

I granuli tabulari agli alogenuri d'argento contenuti nell'emulsione della presente invenzione hanno un rapporto diametro-spessore medio (spesso



31 OTT. 2002

IL SOGGETTO DI INVENTIONE
Dra.ssa Anna Rosa Cambino

leone

Eman

SV 2002 A 000053

chiamato nell'arte rapporto d'aspetto) di almeno 8:1, preferibilmente da 8:1 a 50:1, più preferibilmente da 8:1 a 30:1 e ancora più preferibilmente da 8:1 a 20:1. Il diametro medio dei granuli tabulari agli alogenuri d'argento adatti all'uso nella presente invenzione preferibilmente va da 1,20 a 5,00 μm , più preferibilmente da 1,40 a 3,00 μm , e ancor più preferibilmente da 1,50 a 2,00 μm . I granuli tabulari agli alogenuri d'argento adatti all'uso nella presente invenzione hanno uno spessore inferiore a 0,15 μm , più preferibilmente fra 0,05 e 0,15 μm .

Le dimensioni e le caratteristiche dei granuli tabulari agli alogenuri d'argento descritte sopra possono essere facilmente accertate con procedure ben note agli esperti del ramo. Il termine "diametro" significa il diametro di un cerchio avente area pari all'area proiettata del granulo. Il termine "spessore" significa la distanza fra i due piani principali sostanzialmente paralleli che costituiscono i granuli tabulari agli alogenuri d'argento. Dalla misurazione del diametro e dello spessore di ogni granulo si può calcolare il rapporto diametro-spessore di ogni granulo e dai rapporti diametro-spessore di tutti i granuli si può calcolare la media per ottenere il loro rapporto diametro-spessore medio. In pratica, è più semplice calcolare il diametro medio e lo spessore medio dei granuli tabulari e calcolare il rapporto medio diametro-spessore come il rapporto di questi due valori medi. Qualunque metodo di calcolo si usi, i valori ottenuti del rapporto medio diametro-spessore non sono molto diversi.

L'area proiettata dei granuli tabulari agli alogenuri d'argento nell'emulsione della presente invenzione occupa almeno il 50%,

IL SEGRETAARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino
leono Enza

31 OTT. 2002

SV 2002 A 000053

preferibilmente almeno l'80% e più preferibilmente almeno il 90% dell'area proiettata di tutti i granuli agli alogenuri d'argento dell'emulsione.

Il coefficiente di variazione dei diametri COVd dei granuli tabulari dell'emulsione della presente invenzione è compreso nell'intervallo dal 31% al 44%, preferibilmente dal 34% al 41%. Il coefficiente di variazione degli spessori COVt dei granuli tabulari dell'emulsione della presente invenzione è inferiore al 25%, e più preferibilmente, inferiore al 20%.

Nell'arte è ampiamente noto che il COVd dovrebbe essere il più ridotto possibile. Comunque, gli inventori hanno trovato dopo una ampia ricerca, che l'emulsione dell'invenzione dava i migliori risultati complessivi quando il COVd era mantenuto entro l'intervallo dal 31% al 44%. Questo risultato è probabilmente dovuto alla specifica morfologia dei granuli tabulari agli alogenuri di argento, in particolare perchè l'emulsione dell'invenzione comprende granuli tabulari aventi uno spessore molto basso, un rapporto di aspetto elevato ed un basso contenuto di ioduro. Per le suddette ragioni, il valore di COVd ottimale deve essere entro l'intervallo dal 31% al 44%, e preferibilmente dal 34% al 41%. Quando il COVd è superiore al 44%, l'attitudine alla sensibilizzazione chimica diventa insoddisfacente, le caratteristiche di pressione sono deteriorate, e il contrasto al piede è troppo basso, ottenendo così in una qualità di immagine scadente delle immagini radiografiche. Quando il COVd è inferiore al 31%, il contrasto al piede è troppo elevato, ottenendo così una qualità di immagine scadente delle immagini radiografiche nelle zone ad alta densità.

Nella presente invenzione, per i granuli di alogenuro d'argento si possono usare le comuni composizioni di alogeno. Alogenuri d'argento tipici

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Cambino
leono Cusani

31 VIII 2006

SV 2002 A 000053

comprendono cloruro d'argento, bromuro d'argento, ioduro d'argento, cloroioduro d'argento, bromoioduro d'argento, clorobromoioduro d'argento, e simili. Tuttavia, il bromuro d'argento e il bromoioduro d'argento sono le composizioni preferite per granuli tabulari agli alogenuri d'argento, con composizioni di bromoioduro d'argento contenenti meno del 10% in moli di ioduro d'argento, preferibilmente meno del 5% in moli e più preferibilmente meno del 1,5% in moli di ioduro d'argento. La composizione di alogeno dei singoli granuli può essere omogenea o eterogenea.

Il procedimento di preparazione di un'emulsione agli alogenuri d'argento in genere comprende una fase di nucleazione, nella quale sono formati i germi dei granuli agli alogenuri d'argento, seguita da una o più fasi di crescita, durante le quali i germi dei granuli acquisiscono le dimensioni finali, e una fase di lavaggio, dove tutti i sali solubili vengono rimossi dall'emulsione finale. Fra la fase di nucleazione e quella di crescita e/o fra la fase di crescita e quella di lavaggio in genere è prevista una fase di maturazione.

Nella preparazione dell'emulsione agli alogenuri d'argento della presente invenzione, una soluzione acquosa di un mezzo disperdente viene posta in un recipiente di reazione assieme ad una soluzione acquosa del sale di bromuro. Il mezzo disperdente inizialmente presente nel recipiente di reazione può essere scelto fra quelli convenzionalmente usati nelle emulsioni agli alogenuri d'argento. Mezzi disperdenti preferiti comprendono colloidii idrofili, come proteine, derivati delle proteine, derivati della cellulosa (p.es., esteri di cellulosa), gelatina (p.es., gelatina trattata con acidi o alcali), derivati della gelatina (p.es., gelatina acetilata, gelatina ftalata, e simili),



BB

31 OTT. 2002

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Cambino

SV 2002 A 000053

polisaccaridi (p.es., destrano), gomma arabica, caseina, e simili. E' solito anche impiegare detti colloidii idrofili in combinazione con leganti polimerici sintetici e peptizzanti, quali polimeri di acrilammide e metacrilammide, polimeri di acrilati e metacrilati di alchile e sulfoalchile, alcool polivinilico e suoi derivati, polivinillattami, poliammidi, poliammine, acetati di polivinile, e così via. Il sale di bromuro tipico è un sale solubile in acqua di metalli alcalini o alcalino-terrosi, come per esempio bromuro di sodio, bromuro di potassio, bromuro di ammonio, bromuro di calcio o bromuro di magnesio.

La temperatura del contenuto nel recipiente di reazione è preferibilmente compresa nell'intervallo da 30 a 80°C, più preferibilmente da 40 a 70°C. Il pH della soluzione di partenza va da 2 a 7, preferibilmente da 3 a 6. Il pBr della soluzione di partenza va da 0 a 2, preferibilmente da 0,5 a 1,5.

Durante la fase di nucleazione (a), una soluzione acquosa di un sale solubile d'argento (normalmente una soluzione di nitrato d'argento) e una soluzione acquosa di un sale solubile di bromuro (normalmente una soluzione di bromuro di sodio o potassio) sono aggiunte con il metodo a doppio getto nel recipiente di reazione ad una velocità di flusso costante compresa nell'intervallo da 10 a 40 ml/min, preferibilmente da 15 a 30 ml/min, mantenendo la temperatura costante. Durante la fase di nucleazione, la quantità di nitrato d'argento aggiunta è inferiore al 5% in peso relativamente al nitrato d'argento totale. Secondo la presente invenzione, l'espressione "nitrato d'argento totale" significa la quantità di nitrato d'argento usata durante il procedimento completo di produzione dell'emulsione, e cioè dalla fase (a) alla (d). Dopo aver aggiunto almeno il 30% in peso del nitrato

SV 2002 A 000053



d'argento da usarsi durante la nucleazione, si ferma l'aggiunta della soluzione di bromuro, si aggiunge al mezzo disperdente una opportuna quantità di gelatina, e la fase di nucleazione è terminata da una aggiunta a singolo getto di una soluzione di nitrato d'argento, incrementando la temperatura ed il pBr.

Alla fine della fase di nucleazione, l'aggiunta di nitrato d'argento viene fermata e i germi di granuli di alogenuro d'argento ottenuti sono sottoposti ad una fase di maturazione (b). I germi di alogenuro d'argento sono lasciati maturare ad una temperatura da 30 a 80°C, preferibilmente da 50 a 80°C, per un intervallo di tempo da 1 a 20 minuti, preferibilmente da 5 a 15 minuti, in presenza di un solvente dell'aleogenuro d'argento. Il solvente dell'aleogenuro d'argento è scelto tra quelli convenzionalmente noti, come per esempio tiourea, ammoniaca, tioetere, tiosolfato, o tiocianato. La concentrazione del solvente dell'aleogenuro d'argento nel recipiente di reazione dopo l'aggiunta può essere compresa tra 0,002 e 0,03N, preferibilmente tra 0,02 e 0,2N. Secondo una realizzazione preferita, il solvente dell'aleogenuro d'argento è una soluzione acquosa di ammoniaca. Alla fine della fase di maturazione, il pH del contenuto del recipiente di reazione è corretto ad un valore compreso tra 4,5 e 6,5, preferibilmente intorno a 6.

Dopo aver fatto quanto sopra, i germi dei granuli di alogenuro d'argento vengono sottoposti ad una fase di crescita (c) per aggiunta a doppio getto di una soluzione acquosa di nitrato d'argento e una soluzione acquosa di sale di alogenuro a velocità di flusso accelerata, con una rampa lineare partendo da 10-50 ml/min ed arrivando a 40-120 ml/min. La soluzione acquosa del sale di alogenuro aggiunta durante questa fase può comprendere sia ioni bromuro, che una miscela di ioni bromuro e ioduro. Il pBr del

31 OTT. 2002

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Cumbino

SV 2002 A 000053

contenuto del recipiente di reazione è tenuto sotto controllo ad un valore compreso tra 1,0 a 2,0, preferibilmente da 1,0 a 1,5. Durante la fase di crescita (c), la quantità di nitrato d'argento aggiunta va dal 55 al 90% in peso relativamente al nitrato d'argento totale.

La fase finale (d) è eseguita aggiungendo a doppio getto una soluzione acquosa di nitrato d'argento e una soluzione acquosa di sale di alogenuro ad una velocità di flusso costante tra 20 a 70 ml/min. La soluzione acquosa del sale di alogenuro aggiunta in questa fase può comprendere sia ioni bromuro che una miscela di ioni bromuro e ioduro. Durante questa fase, la quantità di nitrato d'argento aggiunta va dal 10 al 40%, preferibilmente dal 25% al 35% in peso rispetto al nitrato d'argento totale. Durante questa fase, il pBr viene tenuto sotto controllo ad un valore da 1,0 a 2,0, preferibilmente da 1,0 a 1,5.

Se durante la fase di crescita e/o la fase finale si aggiunge un sale di ioduro solubile assieme al sale di bromuro, la quantità di ioduro presente nell'emulsione finale sarà compresa tra lo 0,01 ed il 10% in moli, preferibilmente dallo 0,05 al 5% in moli rispetto al contenuto di alogenuro totale.

Alla fine della fase finale (d), i granuli tabulari possono eventualmente essere maturati ulteriormente per un intervallo di tempo da 1 a 20 minuti.

Alla fine della precipitazione dei granuli di alogenuro d'argento, i sali solubili in acqua vengono rimossi dall'emulsione con procedimenti noti nell'arte. Procedimenti di pulizia adatti sono quelli in cui il mezzo disperdente e i sali solubili sciolti in esso possono essere rimossi dall'emulsione agli alogenuri d'argento su base continua, come per esempio una combinazione di dialisi od elettrolisi per la rimozione dei sali solubili o



31 OTT. 2002

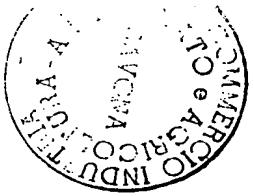
IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Cambino

SV 2002 A 000053

una combinazione di osmosi od osmosi inversa per la rimozione del mezzo disperdente.

In una forma di realizzazione particolarmente preferita, fra le tecniche note per rimuovere il mezzo disperdente e i sali solubili trattenendo i granuli di alogenuro d'argento nella rimanente dispersione, particolarmente vantaggiosa è l'ultrafiltrazione. Come dispositivo di pulizia tipico viene usata un'unità di ultrafiltrazione che comprende membrane di polimeri anionici inerti. Poiché i granuli di alogenuro d'argento sono grossi a paragone con il mezzo disperdente e i sali o ioni solubili, i granuli di alogenuro d'argento sono trattenuti da queste membrane, mentre il mezzo disperdente e i sali solubili disciolti vengono rimossi. Il meccanismo di azione di membrane preferite è descritto nel brevetto GB 1.307.331. Le membrane usate nell'ultrafiltrazione comprendono uno strato sottilissimo di un tessuto poroso estremamente fine supportato da una struttura porosa più spessa. Membrane adatte consistono di polimeri come polivinilacetato, alcool polivinilico, polivinilformiato, eteri polivinilici, poliammidi, poliimmidi, polivinilcloruro e polivinilidencloruro, polimeri aromatici, come poliesteri aromatici, politetrafluoroetilene, cellulosa rigenerata, esteri di cellulosa, come acetato di cellulosa o esteri di cellulosa mischiata. Le membrane in questione hanno proprietà anisotrope, semipermeabili, mostrano stabilità meccanica, termica e chimica e sono inerti fotograficamente. Le membrane sono preferibilmente permeabili nei confronti di molecole con peso molecolare fino a circa 300.000 e, più precisamente, fino a circa 50.000.

Sensibilizzazione chimica



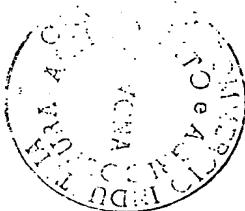
20

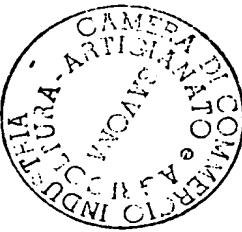
SV 2002 A 000053

Prima di essere usate, le emulsioni tabulari agli alogenuri d'argento della presente invenzione sono in genere disperse completamente ed ammurate in gelatina o un altro materiale disperdente o peptizzante e sottoposte ad uno dei metodi noti per avere una sensibilità ottimale.

La sensibilizzazione chimica è fatta aggiungendo sensibilizzatori chimici ed altri componenti addizionali all'emulsione agli alogenuri d'argento, e quindi effettuando la cosiddetta maturazione chimica ad alta temperatura per un intervallo di tempo predeterminato. La sensibilizzazione chimica può essere fatta con vari sensibilizzatori chimici, come oro, zolfo, agenti riducenti, platino, selenio, zolfo più oro, e via di seguito. I granuli tabulari agli alogenuri d'argento, dopo la loro formazione e desalificazione, sono sensibilizzati chimicamente con almeno un sensibilizzatore all'oro e almeno un sensibilizzatore allo zolfo. Durante la sensibilizzazione chimica possono essere aggiunti altri composti per migliorare le proprietà fotografiche dell'emulsione agli alogenuri d'argento risultante, come per esempio antivelo, stabilizzatori, sensibilizzatori ottici, supersensibilizzatori, e così via.

La sensibilizzazione con oro è fatta aggiungendo un sensibilizzatore all'oro all'emulsione e agitando l'emulsione stessa ad alta temperatura, preferibilmente a 40°C o più, per un intervallo di tempo predeterminato. Come sensibilizzatore all'oro, può essere usato qualsiasi composto d'oro che abbia un numero di ossidazione di +1 o +3 e sia normalmente usato come sensibilizzatore all'oro. Esempi preferiti di sensibilizzatori all'oro sono l'acido cloroaurico, i suoi sali e i complessi d'oro, come quelli descritti nel brevetto US 2.399.083. Per aumentare la sensibilizzazione all'oro è utile anche usare un tiocianato assieme al sensibilizzatore all'oro, come descritto





per esempio in T.H. James, "The Theory Of The Photographic Process", 4^a edizione, pag. 155, pubblicato da McMillan Co., 1977. Esempi specifici di sensibilizzatori all'oro comprendono acido cloroaurico, cloroaurato di potassio, tricloruro aurico, auritiosolfato di sodio, auritiocianato di potassio, iodoaurato di potassio, acido tetracianoaurico, metocloruro di 2-aurosulfobenzotiazolo e aurotiocianato di ammonio.

La sensibilizzazione allo solfo è fatta aggiungendo un sensibilizzatore allo zolfo, per esempio un tiosulfonato, all'emulsione di granuli tabulari agli alogenuri d'argento e agitando l'emulsione stessa alla temperatura di 40°C o più per un intervallo di tempo predeterminato.

Le quantità di sensibilizzatore all'oro e di sensibilizzatore allo zolfo cambiano a seconda delle varie condizioni, quali l'attività del sensibilizzatore all'oro e al zolfo, tipo e dimensioni dei granuli tabulari agli alogenuri d'argento, temperatura, pH e durata della maturazione chimica. Queste quantità tuttavia sono preferibilmente comprese tra 1 e 20 mg di sensibilizzatore all'oro per mole d'argento e tra 1 e 100 mg di sensibilizzatore allo zolfo per mole d'argento. La temperatura della maturazione chimica è preferibilmente di 45°C o più, e più preferibilmente da 50 a 80°C. Il pAg e il pH possono avere valori arbitrari.

Durante la sensibilizzazione chimica, i tempi e l'ordine di aggiunta del sensibilizzatore all'oro e del sensibilizzatore allo zolfo non sono particolarmente limitati. Per esempio, i sensibilizzatori all'oro e allo zolfo possono essere aggiunti durante la fase iniziale della sensibilizzazione chimica o in una fase successiva, sia in modo simultaneo che in tempi diversi. Di solito, i sensibilizzatori all'oro e allo zolfo sono aggiunti all'emulsione di

31 OTT. 2002

20

SV 2002 A 000053

IL 31 OTTOBRE 2002
Dr.ssa Anna Rosa Gambino
leone Enzo

granuli tabulari agli alogenuri d'argento sotto forma delle loro soluzioni in acqua, in un solvente organico miscibile con l'acqua, come metanolo, etanolo e acetone, o in una loro miscele.

Sensibilizzazione spettrale

Le emulsioni di granuli tabulari agli alogenuri d'argento sono preferibilmente sensibilizzate spettralmente. L'emulsione di granuli tabulari agli alogenuri d'argento della presente invenzione è preferibilmente sensibilizzata spettralmente con coloranti sensibilizzatori spettrali aventi massimi di assorbimento nelle zone blu, meno blu (e cioè, nel verde e nel rosso) e infrarosse dello spettro elettromagnetico. I coloranti sensibilizzatori spettrali da usare nella presente invenzione comprendono coloranti polimetinici, come cianine e cianine complesse, merocianine e merocianine complesse, nonché altri coloranti, come ossonoli, emiossonoli, stirili, merostirili e streptocianine, come descritto da F.M. Hamer, "The Cyanine And Related Compounds", Interscience Publishers, 1964.

I coloranti cianinici comprendono, legati da un ponte metinico, due nuclei eterociclici, come pirrolidina, ossazolina, tiazolina, pirrolo, ossazolo, tiazolo, selenazolo, tetrazolo e piridina, e nuclei ottenuti fondendo un anello di idrocarburo aliciclico o aromatico ad ognuno dei suddetti nuclei, come indolenina, benzindolenina, indolo, benzossazolo, naftossazolo, benzotiazolo, naftotiazolo, benzoselenazolo, benzimidazolo e chinolina. Questi nuclei possono avere gruppi sostituenti.

I coloranti merocianinici comprendono, legati da un ponte metinico, un nucleo eterociclico del tipo descritto sopra e un nucleo acido, come un nucleo eterociclico a 5 o 6 termini derivato da acido barbiturico, acido 2-



BB

31 OTT. 2002

SV 2002 A 000053

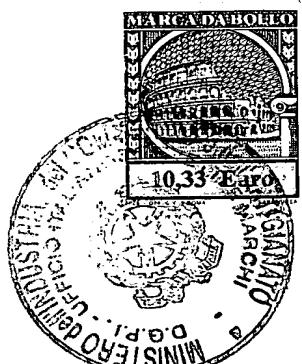
tiobarbiturico, rodanina, idantoina, 2-tiodantoina, 4-tiodantoina, 2-pirazolin-5-one, 2-isossazolin-5-one, indan-1,3-dione, cicloesan-1,3-dione e isochinolin-4-one.

I coloranti sensibilizzatori spettrali metinici da usare nella presente invenzione sono generalmente noti nell'arte. Un riferimento specifico si può fare ai brevetti US 2.503.776, 2.912.329, 3.148.187, 3.397.060, 3.573.916 e 3.822.136 e FR 1.118.778. Concentrazioni ottimali o vicine a quelle ottimali dei coloranti sensibilizzatori spettrali nelle emulsioni della presente invenzione sono comprese in genere da 10 a 500 mg per mole di argento, preferibilmente da 50 a 200, più preferibilmente da 50 a 100.

I coloranti sensibilizzatori spettrali possono essere usati in combinazione ottenendo così una supersensibilizzazione, e cioè una sensibilizzazione spettrale che nella regione spettrale è maggiore di quella di qualsiasi concentrazione di un singolo colorante o che risulterebbe da un effetto additivo dei coloranti. La supersensibilizzazione può essere ottenuta con combinazioni scelte di coloranti sensibilizzatori spettrali e altre aggiunte, come stabilizzatori e antivelo, acceleratori ed inibitori dello sviluppo, sbiancanti ottici, tensioattivi e agenti antistatici, come descritto da Gilman, "Photographic Science and Engineering", 18, pp. 418-430, 1974 e nei brevetti US 2.933.390, 3.635.721, 3.743.510, 3.615.613, 3.615.641, 3.617.295 e 3.635.721.

La sensibilizzazione spettrale può essere fatta in qualsiasi fase della preparazione dei granuli tabulari agli alogenuri d'argento. Può essere fatta dopo il completamento della sensibilizzazione chimica o contemporaneamente ad essa, oppure la può precedere o addirittura cominciare prima del

Dr.ssa Anna Maria Giannitella
Lucca Lucca



10,33 Euro

MINISTERO DELL'INTERNO

SV 2002 A 00003

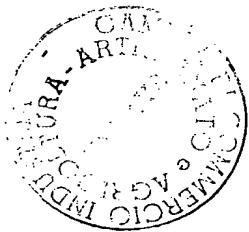
completamento della precipitazione degli alogenuri d'argento. In una forma preferita, i coloranti sensibilizzatori spettrali sono incorporati nelle emulsioni di granuli tabulari agli alogenuri d'argento prima della sensibilizzazione chimica.

Materiale fotografico

Le emulsioni di granuli tabulari agli alogenuri d'argento sono utili in materiali fotografici fotosensibili. Un materiale fotografico fotosensibile agli alogenuri d'argento può essere preparato stendendo la suddetta emulsione agli alogenuri d'argento su di un supporto fotografico. Non vi sono limiti per quanto riguarda il supporto. Esempi di materiali adatti per la preparazione del supporto comprendono vetro, carta, carta politenata, metalli, nitrato di cellulosa, acetato di cellulosa, polistirene, poliesteri come polietilene tereftalato e polietilene naftalenato, polietilene, polipropilene ed altri ben noti supporti.

Detto materiale fotografico fotosensibile agli alogenuri d'argento può essere un materiale fotografico a colori, come una pellicola negativa a colori, una pellicola invertibile a colori, una carta per stampe fotografiche a colori, ecc., come può anche essere un materiale fotografico in bianco e nero come un elemento radiografico, una pellicola litografica, una carta per stampe fotografiche in bianco e nero, una pellicola negativa in bianco e nero, ecc.

Materiali fotografici fotosensibili agli alogenuri d'argento preferiti sono i materiali radiografici che comprendono la suddetta emulsione agli alogenuri d'argento stesa su di una faccia, preferibilmente su ambedue le facce, di un supporto, preferibilmente un supporto di polietilene tereftalato. Preferibilmente, l'emulsione agli alogenuri d'argento è stesa sul supporto ad



102

31 OTT. 2002

SV 2002 A 000053

Il SEGRETAARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rita Cambino

lousi *lousi*

una copertura totale d'argento compresa nell'intervallo da 3 a 6 grammi per metro quadrato. Di solito, i materiali radiografici sono associati a schermi di rinforzo in modo da essere esposti alle radiazioni emesse da tali schermi. Gli schermi sono fatti di strati di fosforo relativamente spessi che trasformano i raggi X in radiazioni luminose (per es., luce visibile). Gli schermi assorbono una porzione di raggi X molto più grande del materiale sensibile per cui vengono usati per ridurre la dose di raggi X necessaria ad ottenere un'immagine utile. Secondo la loro composizione chimica, i fosfori possono emettere radiazioni nel blu, nel verde o nel rosso dello spettro visibile e le emulsioni agli alogenuri d'argento sono sensibilizzate alla regione di lunghezza d'onda corrispondente alla luce emessa dagli schermi. La sensibilizzazione è fatta usando coloranti sensibilizzatori spettrali adsorbiti sulla superficie dei granuli di alogenuro d'argento, come noto nell'arte.

I materiali fotosensibili esposti possono essere trattati secondo una delle tecniche di trattamento convenzionali. Il trattamento può essere in bianco e nero per formare un'immagine d'argento o a colori per formare un'immagine a colori. Tali tecniche di trattamento sono illustrate per esempio nella Research Disclosure 17643, Dicembre 1978. Particolarmente preferito è il trattamento con trasporto su rulli in una sviluppatrice automatica, come illustrato nei brevetti US 3.025.779, 3.515.556, 3.545.971 e 3.647.459 e GB 1.269.268. Si può anche fare lo sviluppo indurente, come illustrato nel brevetto US 3.232.761.

Lo strato di emulsione contenente i granuli tabulari agli alogenuri d'argento può contenere altri costituenti generalmente usati nei prodotti fotografici, come leganti, induritori, tensioattivi, agenti che aumentano la

31 OTT. 2002

24

SV 2002 A 00000000

sensibilità, stabilizzatori, plastificanti, sensibilizzatori ottici, coloranti, assorbitori UV, ecc. Riferimenti a tali costituenti si possono trovare per esempio nella Research Disclosure vol. 176 (Dicembre 1978), pp. 22-28.

La presente invenzione è ora illustrata con riferimento agli esempi che seguono senza esserne però limitata nei propri scopi.

Esempio

Un gruppo di quattro emulsioni di granuli tabulari agli alogenuri d'argento A-D della presente invenzione ed un gruppo di cinque emulsioni di granuli tabulari agli alogenuri d'argento E-I di confronto furono preparate usando il metodo descritto sopra variando la composizione di alogenuro, le temperature di fabbricazione, la concentrazione di gelatina, la concentrazione della soluzione di argento nitrato e la sua velocità di aggiunta, la concentrazione della soluzione di ammoniaca e il pBr di maturazione come noto nell'arte. Alla fine della formazione dei granuli tabulari agli alogenuri di argento i sali solubili in acqua furono rimossi dall'emulsione con procedure note nell'arte.

Le emulsioni furono sensibilizzate chimicamente e spettralmente usando sensibilizzatori convenzionali allo zolfo, oro e palladio oltre ad un sale di trietilammonio della 5,5'-dicloro-9-etil-3,3'-di-(3-sulfopropil) ossacarboncianina come colorante sensibilizzatore spettrale. La maturazione venne eseguita per circa 120-150 minuti a 60°C. Le emulsioni furono successivamente stabilizzate con 200mg di ioduro di potassio e 1366 mg di 5-metil-7-idrossi-2-3-4-triazoindolizina (4-idrossi-6-metil-1,3,3a,7-tetraaza-indene) prima del raffreddamento e tenute in magazzino freddo fino al momento della stesa.

EL SEGRETARIO GENERALE
Dra. Anna R. Cicali

leono Cicali

leono Cicali

leono Cicali

31 VIII 2002

SV 2002 A 000053

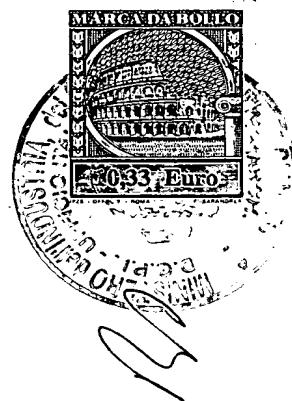
Le emulsioni di granuli tabulari A-I risultanti mostrarono le caratteristiche esposte nella seguente Tabella 1.

Tabella 1

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Diametro medio (μm)	1,60	1,60	1,60	1,90	1,60	1,60	1,90	1,60	1,80
Spessore medio (μm)	0,112	0,115	0,103	0,111	0,087	0,102	0,111	0,112	0,112
Rapporto d'aspetto medio	14,3	13,9	15,5	17,1	18,4	15,7	17,1	14,3	16,1
COVd (%)	37	37	40	37	38	38	37	30	45
COVt (%)	21	22	21	18	36	37	37	21	22
Contenuto di ioduro (%)	-	1,0	-	-	1,0	1,0	1,0	-	-

Le risultanti emulsioni agli alogenuri d'argento A-I furono stese immediatamente sulle due facce di un supporto di poliestere blu 7 mil ad una copertura di $2,25 \text{ gAg/m}^2$ per faccia. Uno strato protettivo antistatico come descritto in EP 633.496 fu steso sopra entrambi gli strati di emulsione, ottenendo così i campioni di pellicole radiografiche 1-9. I campioni di pellicole freschi furono tenuti 3 giorni a 38°C prima di essere sottoposti ad esposizione ai raggi X usando un tubo radiografico esafase al tungsteno Comet a 75 KVp per 0,06 secondi con due schermi di tipo LifeRayTM Regular (prodotti da Ferrania S.p.A., Italia). I campioni di pellicola furono quindi trattati con una chimica di trattamento standard LifeRayTM (sviluppo LifeRayTM XAD-3 e fissaggio LifeRayTM XAF-3, prodotti da Ferrania S.p.A.,

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Cambino



31 OTT. 2002

Italia) in un apparecchio di trattamento automatico XP-515 a 34°C. I tempi di sviluppo e fissaggio furono rispettivamente di 25 e 27 secondi. I risultati sensitometrici sono riportati nella seguente Tabella 2.

IL SEGRETARIO GENERALE
Dra. Anna Rita Gentilino
Eusebi

Tabella 2

	Dmin	Sensibilità al piede	Sensibilità	Contrasto al piede	Potere Coprente (*)
1 (Invenzione)	0,20	2,90	2,55	2,22	100
2 (Invenzione)	0,20	2,90	2,55	2,22	100
3 (Invenzione)	0,20	2,90	2,53	2,16	110
4 (Invenzione)	0,21	3,00	2,63	2,21	100
5 (Confronto)	0,21	2,90	2,52	2,00	120
6 (Confronto)	0,21	2,90	2,55	2,22	110
7 (Confronto)	0,22	3,00	2,60	1,90	100
8 (Confronto)	0,20	2,87	2,55	2,35	100
9 (Confronto)	0,21	3,00	2,65	2,05	100

(*) Campione 1 normalizzato a 100

I dati di Tabella 2 mostrano chiaramente il miglioramento dell'emulsione della presente invenzione nell'ottenere una migliore sensibilità e contrasto al piede così come una Dmin inferiore, senza influenzare negativamente i valori di potere coprente. Più in particolare, il confronto tra il campione di pellicola 1 della presente invenzione con il campione di pellicola di confronto 8 mostra chiaramente che un COVd inferiore a 31% influenza negativamente il contrasto al piede dando un valore troppo alto ed una conseguente perdita di dettaglio nelle zone ad alta densità. Il confronto tra i campioni di pellicola 3 e 4 della presente invenzione rispettivamente con

tra i campioni di pellicola 3 e 4 della presente invenzione rispettivamente con i campioni di pellicola di confronto 6 e 7 mostra chiaramente che la riduzione di COVt permette di ottenere una Dmin inferiore mantenendo gli stessi valori di sensibilità e potere coprente. Il confronto tra il campione di pellicola 4 della presente invenzione con il campione di pellicola di confronto 9 mostra chiaramente che un COVd superiore a 44% influenza negativamente il contrasto al piede dando un valore troppo basso ed una conseguente perdita di nitidezza d'immagine.

SV 100

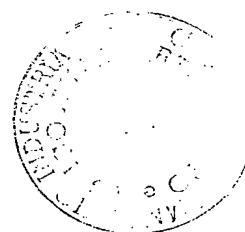
31/07/2002

IL SEGRETARIO GENERALE

UNIONE SOVETICA

mano *mano*

RJ



31.12.2002

Emulsione di granuli tabulari agli alogenuri d'argento**RIVENDICAZIONI**

1. Una emulsione di granuli tabulari agli alogenuri d'argento, in cui detti granuli tabulari alogenurati hanno uno spessore medio inferiore a 0,15 μm , un diametro medio di almeno 1,20 μm e un rapporto d'aspetto medio di almeno 8:1, e mostranti un coefficiente di variazione dei diametri COVd nell'intervallo da 31% a 44% e un coefficiente di variazione degli spessori COVt inferiore a 25%.

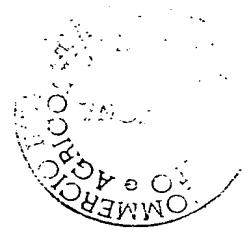
2. L'emulsione di granuli tabulari agli alogenuri d'argento secondo la rivendicazione 1, in cui detti granuli tabulari hanno uno spessore medio entro l'intervallo da 0,05 μm a 0,15 μm .

3. L'emulsione di granuli tabulari agli alogenuri d'argento secondo la rivendicazione 1, in cui detti granuli tabulari hanno un diametro medio di almeno 1,40 μm .

4. L'emulsione di granuli tabulari agli alogenuri d'argento secondo la rivendicazione 1, in cui detti granuli tabulari hanno un rapporto di aspetto medio da 8:1 a 50:1.

5. L'emulsione di granuli tabulari agli alogenuri d'argento secondo la rivendicazione 1, in cui detti granuli tabulari hanno un coefficiente di variazione dei diametri COVd entro l'intervallo dal 34% al 41%.

6. Un elemento radiografico agli alogenuri d'argento comprendente un supporto ed almeno uno strato di emulsione agli alogenuri d'argento steso su di almeno una faccia di esso, in cui detto strato di emulsione agli alogenuri d'argento comprende una emulsione agli alogenuri d'argento comprendente granuli tabulari aventi uno spessore medio inferiore a 0,15 μm , un diametro



medio di almeno 1,20 μm e un rapporto d'aspetto medio di almeno 8:1, e mostranti un coefficiente di variazione dei diametri COVd nell'intervallo da 31% a 44% e un coefficiente di variazione degli spessori COVt inferiore a 25%.

7. L'elemento radiografico secondo la rivendicazione 6, in cui detti granuli tabulari hanno uno spessore medio entro l'intervallo da 0,05 a 0,15 μm .

8. L'elemento radiografico secondo la rivendicazione 6, in cui detti granuli tabulari hanno un diametro medio di almeno 1,40 μm .

9. L'elemento radiografico secondo la rivendicazione 6, in cui detti granuli tabulari hanno un rapporto di aspetto medio da 8:1 a 50:1.

10. L'elemento radiografico secondo la rivendicazione 6, in cui detti granuli tabulari hanno un coefficiente di variazione dei diametri COVd entro l'intervallo da 34% a 41%.

Ferrania (Savona), 31 Ottobre 2002

FERRANIA S.p.A.

Dr. Roberto Allaix

SV 2002 03 03 0000

31 OTT. 2002

roberto Allaix

